

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/018839

International filing date: 13 October 2005 (13.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-299459
Filing date: 13 October 2004 (13.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 November 2005 (17.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/018839
24.10.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 4 年 1 0 月 1 3 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 2 9 9 4 5 9

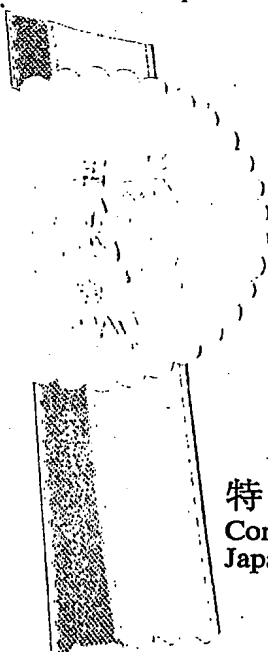
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 2 9 9 4 5 9

出 願 人
Applicant(s):

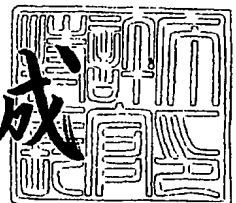
セントラル硝子株式会社



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 0 月 1 9 日

中 嶋 誠



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 8 7 0 5 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 04K01353
【提出日】 平成16年10月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C211/01
C08G 69/00

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2805 番地 セントラル硝子株式会社
化学研究所内
【氏名】 三枝 浩

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2805 番地 セントラル硝子株式会社
化学研究所内
【氏名】 成塚 智

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会
社内
【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】
【識別番号】 000002200
【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100108671
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013837
【納付金額】 16,000円

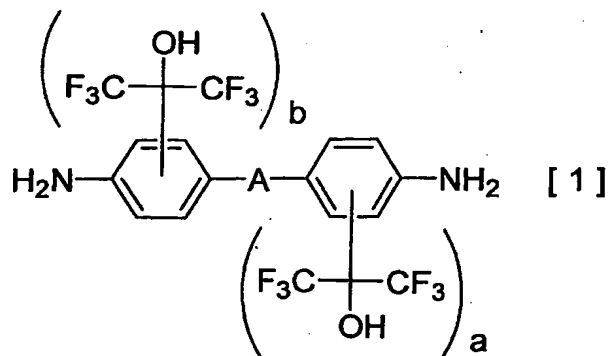
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 [1]

【化 1】

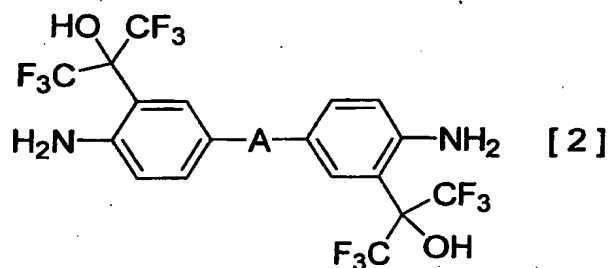


で表される含フッ素重合性単量体。(式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表し、aとbはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、a+b≧1である)。

【請求項 2】

一般式 [2]

【化 2】

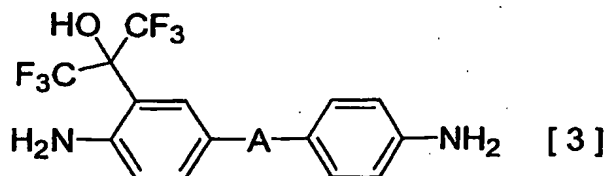


で表される含フッ素重合性単量体。(式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表す)。

【請求項 3】

一般式 [3]

【化 3】

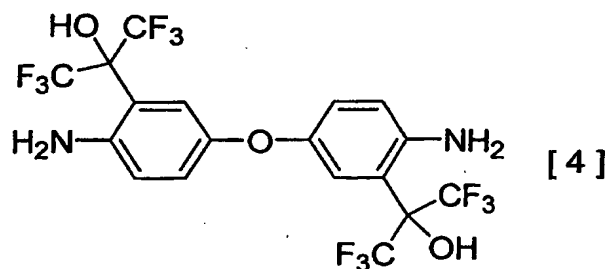


で表される含フッ素重合性単量体。(式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表す)。

【請求項 4】

式 [4]

【化4】

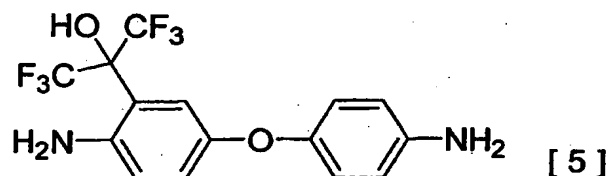


で表される、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン。

【請求項5】

式 [5]

【化5】



で表される、3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン。

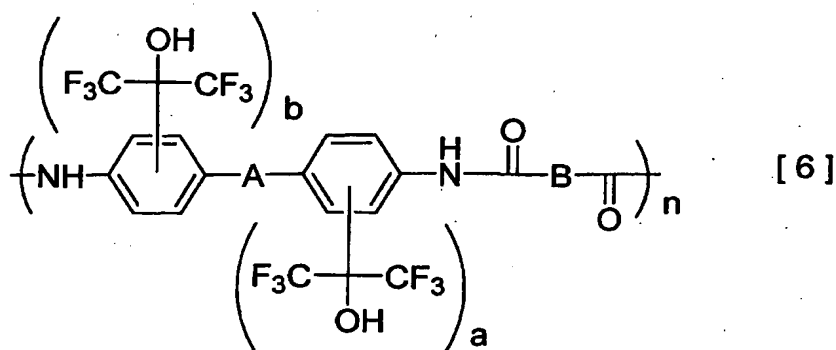
【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の含フッ素重合性単量体を用いて重合した高分子化合物。

【請求項7】

一般式 [6]

【化6】

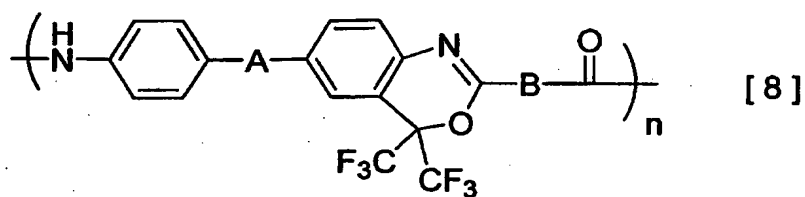
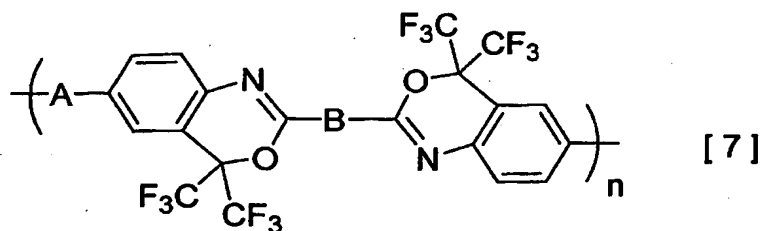


で表される請求項1～5のいずれか1項に記載の単量体を使用した請求項6記載の高分子化合物。(式中、A、aおよびbは一般式[1]と同じ。Bは脂環、芳香環、アルキレン基から選ばれた一種以上を含有した2価の有機基であり、フッ素、塩素、酸素、硫黄、窒素などを含有してもよく、さらには水素の一部がアルキル基、フルオロアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、シアノ基などで置換されてもよい。nは重合度を表す。)

【請求項 8】

請求項 2 又は 3 に記載の単量体を用いて合成した請求項 7 記載の高分子化合物を環化縮合してなる一般式 [7] 又は [8] で表される高分子化合物。(式中、A、B および n は一般式 [6] と同じ)

【化 7】



【書類名】明細書

【発明の名称】含フッ素重合性単量体及びそれを用いた高分子化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な含フッ素重合性単量体およびそれを用いた新規な高分子化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

高度の耐熱性を有する有機高分子の代表としてポリアミドやポリイミドが開発され、電子デバイス分野、自動車や航空宇宙用途などのエンジニアリングプラスチック分野、燃料電池分野、医療材料分野、光学材料分野などにおいて大きな市場を形成している。それらの中心は、ナイロン、ケブラーなどに代表されるポリアミド、耐熱高分子の代名詞とも言えるポリアミド酸やポリイミド、それらの複合体であるポリアミドイミド、さらにポリベンゾオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾールなどの多種多様な高分子が数多く、実用化されている。特に最近では鉛フリーのハンダ工程に耐える材料としてポリイミドが改めて注目されている。

【0003】

これらの耐熱性高分子の多くは2官能、3官能の反応性基を分子内に有した単量体を複数種用いて、重付加、重縮合などの反応を連鎖的に起こすことで高分子化されている。

【0004】

重合における単量体の組み合わせは、ポリアミドの場合、ジアミン型単量体を、ジカルボン酸、酸クロまたはエステルなどのジカルボン酸誘導体と縮合させる方法、ポリアミド酸又はポリイミドの場合はジアミンと酸二無水物の重付加による方法などが知られている。一般に使用されているジアミンとしては、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミンが報告されているが、重合性や耐熱性の観点からは、ベンゼン環単環、ビフェニル型、または複数のベンゼン環が直接または間接に結合した多環構造を支持骨格とし、その分子内に複数のアミンが含まれたアニリン系単量体が好適に採用されている。一方、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンズチアゾールの場合には、ベンゼン環のオルト位にアミンとヒドロキシ基、アミンとチオール基を有した単量体が使用されている。

【0005】

アミンおよびそれ以外の官能基を同時に分子内に持たせる目的としては次のように説明される。すなわち、重合部位としてはジアミンを用い、同時に分子内縮合環化用の官能基として、ヒドロキシ基、チオール基を用い、さらにまたこれらのアルカリ可溶性基などの感光性機能性基として、フェノール性の酸性基を持たせた設計を行っている。しかしながら複数種の官能基をジアミンとともに含有させる試みは限られた前述のような組み合わせしか報告されていない。

【0006】

一方、フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料分野を中心としてポリオレフィンや縮合性高分子などの幅広い材料分野で開発または実用化されている。縮合性高分子分野では、ジアミン単量体中にフッ素を導入する試みがなされ、ベンゼン環の水素をフッ素原子やトリフルオロメチル基に置換したジアミン単量体、2つの芳香環の間にヘキサフルオロイソプロペニル基を導入したジアミン単量体、さらにはベンゼン環を水素還元した含フッ素ジアミン単量体などが報告されている。また、ヘキサフルオロイソプロペニル基を中心原子団とし、その両サイドに芳香族ヒドロキシアミンを有したビスヒドロキシアミン単量体も実用化されている。この場合、ポリベンゾオキサゾールやヒドロキシ基含有ポリイミドとして応用されている。

例えば、非特許文献1などに含フッ素ポリベンゾアゾール類として説明されている。さらに一方、最近になってフッ素系化合物の紫外線領域、特に、真空紫外波長域での透明性を応用したフォトレジスト材料など活発な研究開発が行われている。フッ素を導入するこ

とで各使用波長での透明性を実現しつつ、基板への密着性、高いガラス転移点、フルオロカルビノール基の酸性による感光性、アルカリ現像性などを実現させようとする試みである。特に、フルオロカルビノールの中でもヘキサフルオロイソプロピル基がその溶解挙動、非膨潤性、高コントラストなどから注目され数多くの研究開発が行われている。

【0007】

フォトレジストの開発例からも推察されるように酸性アルコールであるヘキサフルオロイソプロピル基は少ない膨潤性を維持したまま、すみやかで均一なアルカリ可溶性を発現し得る可能性を有しているが、同様なコンセプトを利用した耐熱性高分子、すなわちヘキサフルオロイソプロピル基を酸性アルコールとして含有した耐熱性高分子の開発例はほとんど報告されていない。また一般的な酸性基としてはカルボキシル基を挙げることができるが、アミンとの反応性の高さから同一分子内にカルボキシル基を有したアミンを安定に存在させることは難しいとされている。

【非特許文献1】日本ポリイミド研究会編「最新ポリイミド—基礎と応用—」P426

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

すなわち本発明では、ヘキサフルオロイソプロピル基における CF_3 基の効果により含フッ素材料としての撥水性、撥油性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、低屈折率性、低誘電性などを持たせ、かつフルオロカルビノール基としての、アルカリ可溶性、感光性、有機溶媒溶解性などを併せ持つこと、さらにはジアニン構造であることにより重合可能な新規な高分子材料用単量体を見出し、かつそれを用いた新規な高分子化合物を見出すことにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、酸素等の原子団を中心として、その両端にアニリン骨格を有し、そのアニリン上の少なくとも1つの水素原子がヘキサフルオロイソプロピル基に置換した新規なアニリン系化合物、及び新規の高分子化合物を見出した。またアミンのオルト位にヘキサフルオロイソプロピル基を有した特定の単量体の場合、環化反応を伴い、低誘電性、耐熱性、耐溶剤性などの多くの特徴を有する新規な高分子化合物となることを見出し、本発明を完成した。

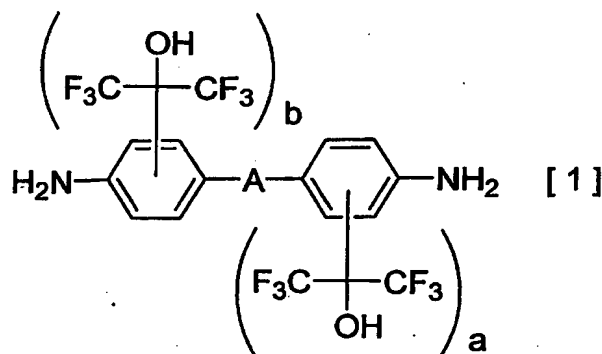
【0010】

すなわち、本発明は、

「1」 一般式 [1]

【0011】

【化1】



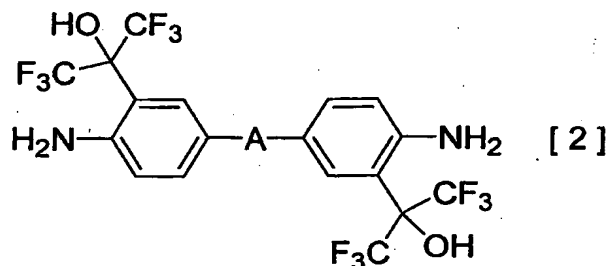
【0012】

で表される含フッ素重合性単量体。(式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表し、aとbはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、a+b≧1である)。

「2」 一般式 [2]

【0013】

【化2】



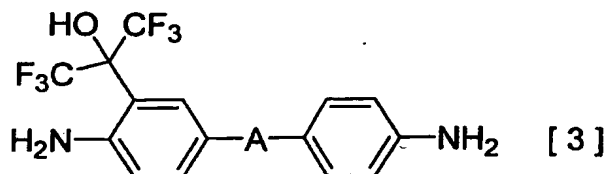
【0014】

で表される含フッ素重合性単量体。(式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表す)。

「3」 一般式 [3]

【0015】

【化3】



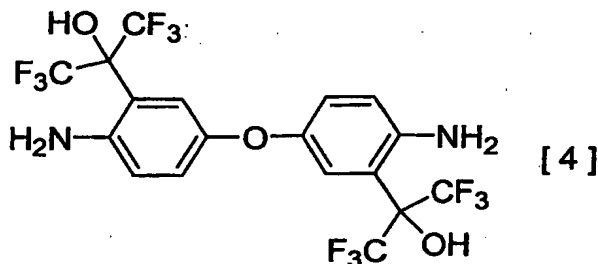
【0016】

で表される含フッ素重合性単量体。(式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表す)。

「4」 式 [4]

【0017】

【化4】



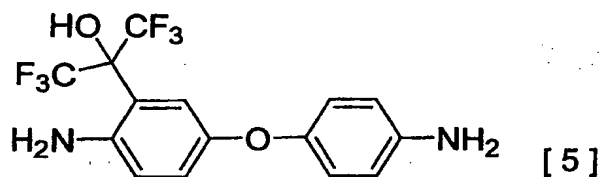
【0018】

で表される、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン。

「5」 式[5]

【0019】

【化5】



【0020】

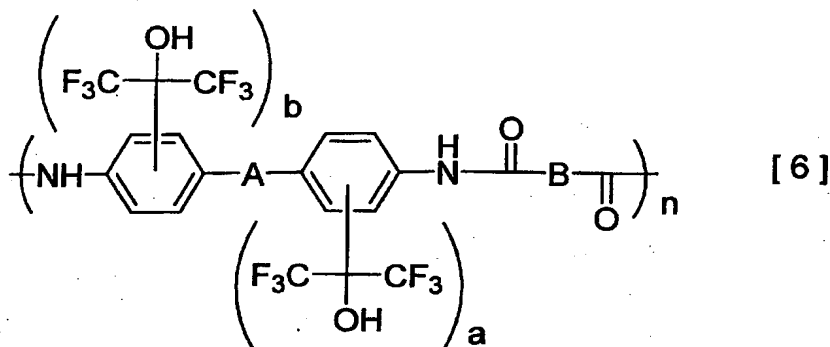
で表される、3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン。

「6」 上記「1」～「5」のいずれかに記載の重合性単量体ジアニリンを重合してなる高分子化合物。

「7」 一般式[6]

【0021】

【化6】



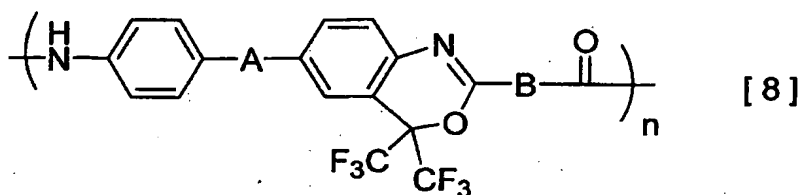
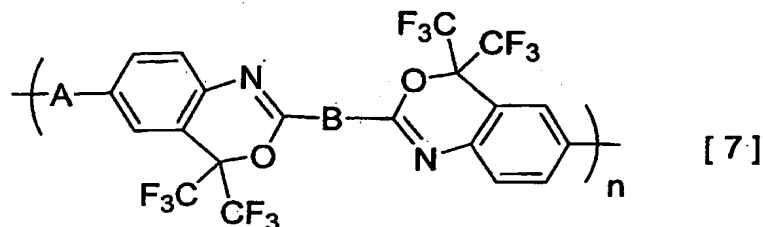
【0022】

で表される、上記「1」～「5」いずれかに記載の単量体を使用した高分子化合物。式中Bは脂環、芳香環、アルキレン基から選ばれた一種以上を含有した2価の有機基であり、フッ素、塩素、酸素、硫黄、窒素などを含有してもよく、さらには水素の一部がアルキル基、フルオロアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、シアノ基などで置換されても良い。

「8」 一般式[2]又は[3]の単量体を用いて合成した上記一般式[6]で表される高分子化合物を環化縮合してなる一般式[7]又は[8]で表される高分子化合物。

【0023】

【化7】



【発明の効果】

【0024】

ジアミンとヘキサフルオロイソプロピル基を同時に含有させることで、フルオロカルビノール性酸性基を有した新規なジアニン型含フッ素重合性単量体及びそれを用いた新規な高分子化合物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

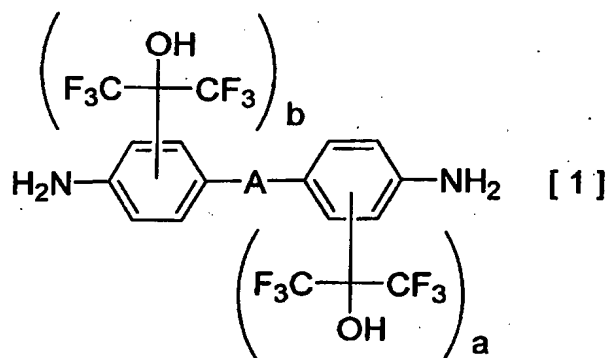
以下、本発明を詳細に説明する。

【0026】

本発明で提供される一般式 [1]

【0027】

【化8】



【0028】

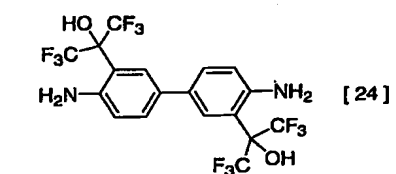
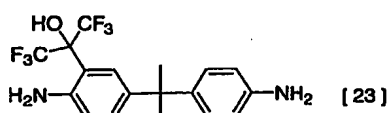
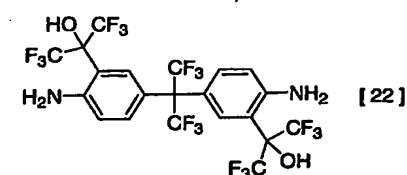
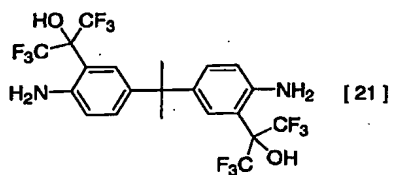
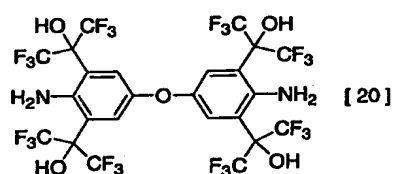
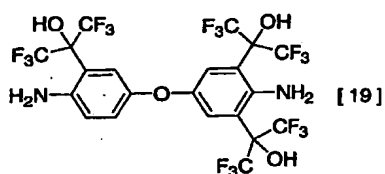
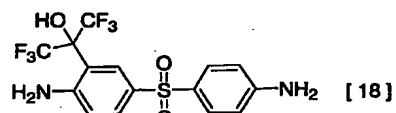
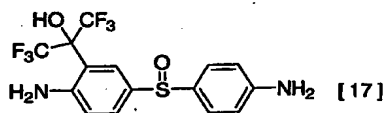
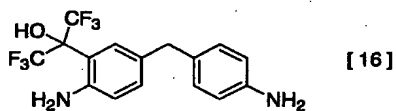
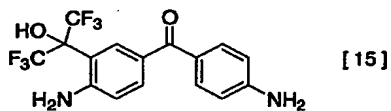
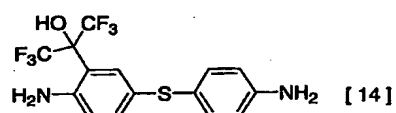
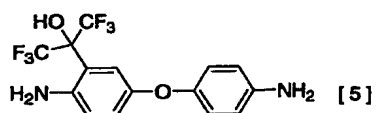
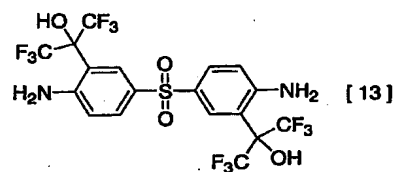
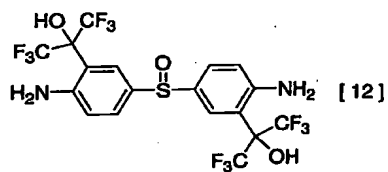
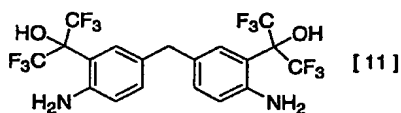
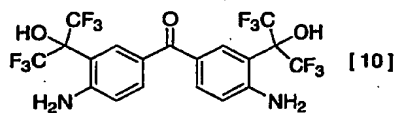
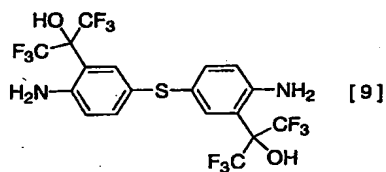
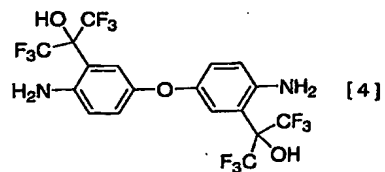
で表される含フッ素重合性単量体は、式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表し、aとbはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、a+b≥1である。

【0029】

本発明で使用できる一般式 [1] の重合性単量体を具体的に例示するならば、次の式 [4]、式 [5] および式 [9] から [24]

【0030】

【化9】



【0031】

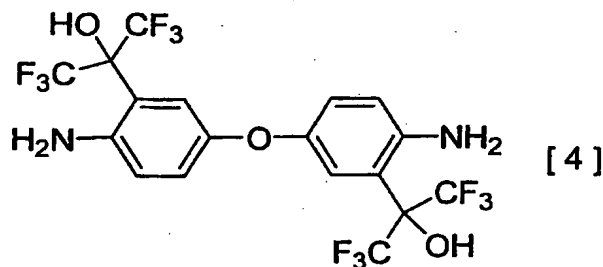
などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0032】

ここで、一般式 [1] の代表例の一つとして式 [4]

【0033】

【化10】



【0034】

で表される単量体である、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンの合成方法を説明する。

【0035】

この単量体は、4, 4'-オキシジアニリンとヘキサフルオロアセトンもしくはヘキサフルオロアセトン・3水和物を反応させることによって得られる。

【0036】

ヘキサフルオロアセトンを使用する場合、反応は、原料である4, 4'-オキシジアニリンの中へヘキサフルオロアセトンを導入することによって行われる。ヘキサフルオロアセトンの沸点が低い(-28℃)ことから、ヘキサフルオロアセトンの反応系外への流出を防ぐための装置(冷却装置もしくは密封反応器)を使用することが好ましく、装置としては密封反応器が特に好ましい。

【0037】

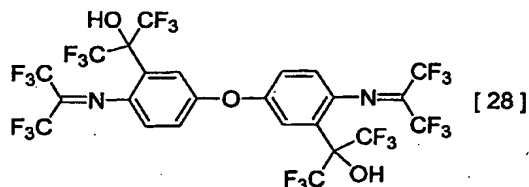
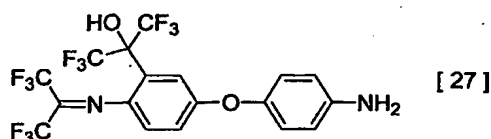
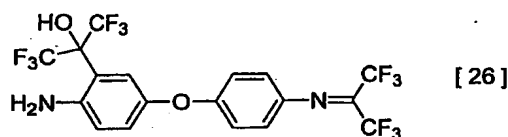
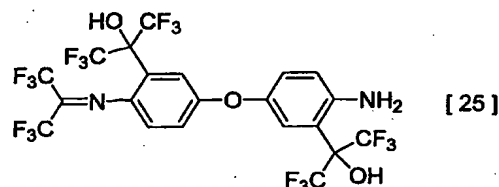
また、ヘキサフルオロアセトン・3水和物を使用する場合、反応は、原料である4, 4'-オキシジアニリンとヘキサフルオロアセトン・3水和物を同時に混合することによって開始することができる。また、ヘキサフルオロアセトン・3水和物の沸点が比較的高い(105℃)ことから、ヘキサフルオロアセトン(沸点:-28℃)と比較して取扱いが容易である。この場合、反応装置としては、密封容器を使用することもできるが、通常の還流冷却管に上水(室温)を通じる程度でも十分にヘキサフルオロアセトン・3水和物の反応系外への流出を防ぐことができる。

【0038】

また、ヘキサフルオロアセトンはヘキサフルオロアセトン・3水和物に比較して反応性が高く、反応条件によってはヘキサフルオロアセトンがアニリン骨格上のアミノ基と反応して、次の式[25]~[28]

【0039】

【化 11】



【0040】

で表される副生物（イミン体）を生じやすい。

【0041】

このように、取扱いの容易さ、装置の簡便さ、そして生成物選択性の高さの観点から、3, 3'-ビス（1-ヒドロキシー-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル）-4, 4'-オキシジアニリンの製造に当たっては、ヘキサフルオロアセトン・3水和物を使用することが特に好ましい。

【0042】

本反応に使用するヘキサフルオロアセトンもしくはヘキサフルオロアセトン・3水和物の量は、4, 4'-オキシジアニリンに対して、2当量～10当量が好ましく、さらに好ましくは2.5当量～5当量である。これ以上使用しても反応は問題なく進行するが、経済性の面から好ましくない。

【0043】

本反応は、通常、室温～180℃の温度範囲で行われるが、50℃～150℃が好ましく、90℃～130℃が特に好ましい。室温より低い場合は反応が進行し難いので好ましくなく、180℃以上の温度では副反応が進行するので好ましくない。

【0044】

本反応は、触媒を使用しなくても行うことができるが、酸触媒を使用することで反応を促進させることができる。使用される酸触媒としては、塩化アルミニウム、塩化鉄（III）、フッ化硼素等のルイス酸、ベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸（CSA）、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸（pTsOH）、p-トルエンスルホン酸（pTsOH）・一水和物、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸（PPTS）などの有機スルホン酸が好ましいが、これらの中でも、塩化アルミニウム、塩化鉄（III）、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸（pTsOH）・一水和物が特に好ましい。使用される触媒の量は、4, 4'-オキシジアニリン1モルに対して、1モル%～50モル%が好ましく、3モル%から40モル%が特に好ましい。これ以上使用しても反応は問題なく進行するが、経済性の面から好ましくない。

【0045】

本反応は溶媒を使用せずに行うことができるが、溶媒を使用することもできる。使用される溶媒としては、反応に関与しないものなら特に制限は無いが、キシレン、トルエン、ベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル等の芳香族炭化水素類または水が好ましい。使用する溶媒の量には特に制限が無いが、多量に使用することは容積あたりの収量が減少するので好ましくない。

【0046】

本反応を密封反応器（オートクレーブ）を使用して行う場合には、ヘキサフルオロアセ

トンとヘキサフルオロアセトン・3水和物のいずれかを用いるかによって様態が異なる。ヘキサフルオロアセトンを用いる場合には最初に4, 4'-オキシジアニリンと、必要に応じて触媒および/または溶媒を反応器内に仕込む。次いで、反応器内圧が0.5 MPaを越えないように、温度を上げつつ、ヘキサフルオロアセトンを逐次導入していくことが好ましい。

【0047】

ヘキサフルオロアセトン・3水和物を用いる場合には、最初に4, 4'-オキシジアニリンと必要量のヘキサフルオロアセトン・3水和物を仕込むことが可能であり、さらに必要に応じて触媒および/または溶媒を反応器内に仕込んで反応を行うことができる。

【0048】

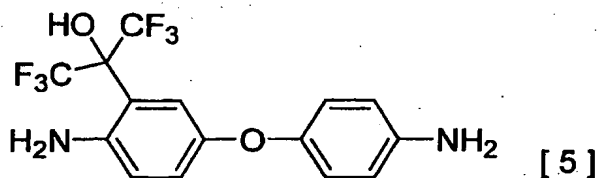
本反応の反応時間に特別な制限はないが、温度や、用いる触媒の量等に依存して最適の反応時間は異なる。従って、ガスクロマトグラフィー等、汎用の分析手段により、反応の進行状況を測定しつつ反応を実施し、原料が十分消費されたことを確認した後、本工程を終了することが好ましい。反応終了後、抽出、蒸留、晶析等の通常的手段により、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを得ることができる。また、必要によりカラムクロマトグラフィーあるいは再結晶等により精製することもできる。

【0049】

次に、一般式[1]の代表例の一つとして式[5]

【0050】

【化12】



【0051】

で表される単量体である、3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンの合成方法を説明する。

【0052】

この単量体を合成するに当たっては、使用するヘキサフルオロアセトンもしくはヘキサフルオロアセトン・3水和物の量を減ずる以外は全て上述した3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンの合成方法に準じて行うことができる。

【0053】

具体的に、本単量体の合成時に使用するヘキサフルオロアセトンもしくはヘキサフルオロアセトン・3水和物の量は、4, 4'-オキシジアニリンに対して、1当量~5当量が好ましく、さらに好ましくは1.5当量~3当量である。これ以上使用しても反応は問題なく進行するが、経済性の面から好ましくない。

【0054】

このように、使用するヘキサフルオロアセトンもしくはヘキサフルオロアセトン・3水和物の量を制御することにより、4, 4'-オキシジアニリン骨格上へ導入するヘキサフルオロイソプロピル基の数を制御することができる。

【0055】

その他の一般式[1]で表される含フッ素重合性単量体を製造するにあたって、上述した、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンの合成方法に準拠して行うことができる。

【0056】

次に、本発明による含フッ素重合性単量体の使用方法例を説明する。本発明の含フッ素重合性単量体は、ジアニリンであり、ヘキサフルオロイソプロピル基を一つ以上有する化合物であり、少なくとも分子内に3つ以上の官能基を同時に有している。高分子を製造する場合、これらの3つ以上の官能基を有効に利用することになるが、具体的にはジアニンを使用することが好ましい。

【0057】

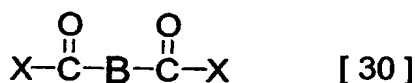
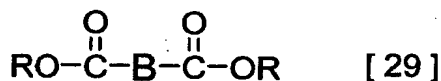
本発明の含フッ素重合性単量体であるジアニンの相手方としてジカルボン酸単量体を使用でき、生成する高分子としてポリアミド樹脂が合成される。この場合、ジカルボン酸はもとより、その誘導体、例えば、ジカルボン酸ジハライド（ハロゲンは、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素）、ジカルボン酸モノエステル、ジカルボン酸ジエステルを用いることができる。

【 0 0 5 8 】

本発明の含フッ素重合性単量体の相手となる重合性単量体を例示するならば、一般式〔29〕で示されるジカルボン酸およびそのエステル誘導体および一般式〔30〕で示されるジカルボン酸ハライドが挙げられる。

【0059】

【化 1 3】



【 0 0 6 0 】

ここで、Rはそれぞれ独立に水素、またはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等のアルキル基、ベンジル基などであり、Bは脂環、芳香環、アルキレン基から選ばれた一種以上を含有した2価の有機基であり、フッ素、塩素、酸素、硫黄、窒素などを含有してもよく、さらには水素の一部がアルキル基、フルオロアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、シアノ基などで置換されてもよい。また、Xはハロゲン原子（塩素、フッ素、臭素、ヨウ素）を表す。

【 0 0 6 1 】

本発明で使用するジカルボン酸をジカルボン酸の形で例示すると、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェ

ニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、3, 3'- (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)) ビス安息香酸、3, 4'- (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)) ビス安息香酸、4, 4'- (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)) ビス安息香酸、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルホン、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロノネニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロノネニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸などのパーフルオロノネニルオキシ基含有のジカルボン酸、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸などのパーフルオロヘキセニルオキシ基含有のジカルボン酸、等の芳香族ジカルボン酸が例示できる。

【0062】

重合反応の一例として、例えば、本発明の一般式[1]で示される含フッ素重合性単量体と上記のジカルボン酸単量体(一般式[29]または一般式[30])を反応させると、一般式[6]で示される高分子化合物(ポリアミド樹脂)が得られる。

【0063】

この重合反応の方法、条件については特に制限されない。例えば、前記ジアミン成分と前記ジカルボン酸のアミド形成性誘導体を150℃以上で相互に溶解(溶融)させて無溶媒で反応させる方法、また有機溶媒中高温(好ましくは150℃以上)で反応させる方法、-20~80℃の温度で有機溶媒中にて反応する方法があげられる。

【0064】

使用できる有機溶媒としては原料の両成分が溶解すれば特に限定されないが、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル等の芳香族系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン等のハロゲン系溶媒、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトン、α-メチル-γ-ブチロラクトン等のラクトン類などを例示することができる。このような有機溶媒とともに、酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンなどを共存させて反応を行うことが効果的である。特に上記のアミド系溶媒を用いるとこれらの溶媒自身が酸受容体となり高重合度のポリアミド樹脂を得ることができる。

【0065】

本発明の含フッ素重合性単量体は、他のジアミン、ジヒドロキシアミンなどと併用した共重合体とすることも可能である。併用できるジアミン化合物としては、3, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、3, 3'-ビストリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノジフェニル、3, 3'-ビストリフルオロメチル-5, 5'-ジアミノジフェニル、ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニル、ビス(フッ素化アルキル)-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジブromo-4, 4'-ジアミノジフェニル、ビス(フッ素化アルコキシ)-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、

4, 4'-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ビナフチルアミン、o-, m-, p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノジフェニル、ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジアルキル-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド等が例示できる。これらを2種以上併用することもできる。

【0066】

本発明の含フッ素重合性単量体は、ヘキサフルオロプロピル基を保護して、酸により脱離する保護基(酸不安定基)を導入することも可能である。使用できる酸不安定基の例としては、光酸発生剤や加水分解などの効果で脱離が起きる基であれば制限なく使用できる。具体的な例を挙げるとするならば、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルキコキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基等のアセタール基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基のシリル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基等のアシル基等を挙げることができる。

【0067】

酸脱離基を導入することにより、本発明の含フッ素重合性単量体を用いて重合した高分子化合物をレジスト材料として使用することが可能である。すなわち、分子内のヘキサフルオロイソプロパノール基を酸不安定性の保護基で保護した後に光酸発生剤と混合してレジスト化し、これを露光することによって酸不安定基がはずれ、ヘキサフルオロプロパノール基が生成し、その結果アルカリ現像可能となるので、ポジ型のレジストや感光性材料として有用である。

【0068】

また、本発明の含フッ素重合性単量体は、他の官能基を付与して使用することも可能である。例えば、不飽和結合を付与することにより架橋部位を導入できる。例えば、本発明の含フッ素重合性単量体と無水マレイン酸を反応させると、ビスマレイミド化して二重結合を導入することができる。この化合物は架橋剤として有用である。

【0069】

本発明の一般式[6]で表される高分子化合物は環化させることにより、一般式[7]または一般式[8]で表される高分子にすることができる。

【0070】

環化反応は、特に制限はないが、環化は、熱、酸触媒など脱水条件を促進する種々の方法で行うことができる。

【0071】

環化させた場合、耐熱性の向上、溶解性変化、屈折率や誘電率の低下、撥水撥油性の発現など、大きな物性面の変化を伴う樹脂変性を行うことができる。特に本発明の一般式〔7〕または〔8〕で表される含フッ素高分子化合物は、分子内に環状構造を有することから耐熱性がさらに向上する。

【0072】

本発明の含フッ素重合体は有機溶媒に溶解したワニス状態、または粉末状態、フィルム状態、固体状態で使用に供することが可能である。ワニスで使用する場合は、ガラス、シリコンウエーハ、金属、金属酸化物、セラミックス、樹脂などの基材上にスピンコート、スプレーコート、フローコート、含浸コート、ハケ塗りなど通常用いられる方法で塗布することができる。

【実施例1】

【0073】

3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン(式〔4〕)の製造
100mlのガラス製密封容器(オートクレーブ)内に4, 4'-オキシジアニリン 5.00g(25.0mmol)、p-トルエンスルホン酸・一水和物 237mg(1.25mmol、5mol%)、およびキシレン15mlを仕込み、系内を窒素雰囲気にした。次いで昇温を開始し、反応液の内温を120℃とした後、ヘキサフルオロアセトン 12.4g(74.9mmol、3当量)を導入した。内温120℃にて23時間反応後、反応液を冷却した。

【0074】

反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析したところ、目的化合物である3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが39.8%、3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが5.4%、ヘキサフルオロアセトンと4, 4'-オキシジアニリンのアミン部が反応することにより生じた種々のイミン体が合計53.0%であった。反応液に水50mlを添加後、攪拌した。この混合液を濾過後、水にて洗浄、減圧乾燥した。目的化合物である3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを4.30g(収率33%、純度80.7%)得た。

【実施例2】

【0075】

3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン(式〔4〕)の製造
200mlの四つ口ナスフラスコ内に4, 4'-オキシジアニリン 25.0g(125mmol)、p-トルエンスルホン酸・一水和物 4.75g(25.0mmol、20mol%)、およびヘキサフルオロアセトン・三水和物 82.5g(375mmol、3当量)を仕込み、系内を窒素雰囲気にした。次いで昇温を開始し、反応液の内温を105℃とした。23時間、および46時間攪拌後、p-トルエンスルホン酸・一水和物 2.37g(12.5mmol、10mol%)、ヘキサフルオロアセトン・三水和物 27.5g(125mmol、1当量)をそれぞれ加えた。合計53時間攪拌後、反応液を冷却した。

【0076】

反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析したところ、目的化合物である3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが60.1%、3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオ

ロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが25.0%、ヘキサフルオロアセトンと4, 4'-オキシジアニリンのアミン部が反応することにより生じた種々のイミン体が合計14.4%であった。反応液に水100mlを添加後、酢酸エチル100mlにて抽出した。次いで有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mlで洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、溶媒留去を行い、粗3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを112g(純度50.7%)得た。この粗体をトルエン中で再結晶することにより、目的とする3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを41.0g(収率62%、純度95.7%)得た。

【実施例3】

【0077】

3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン(式[4])の製造

100mlのガラス製密封容器(オートクレーブ)内に4, 4'-オキシジアニリン6.30g(31.5mmol)、p-トルエンスルホン酸・一水和物598mg(3.15mmol、10mol%)、およびヘキサフルオロアセトン・三水和物27.7g(126mmol、3当量)を仕込み、系内を窒素雰囲気にした。次いで昇温を開始し、反応液の内温を120℃とした。22時間攪拌後、反応液を冷却した。

【0078】

反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析したところ、目的化合物である3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが59.0%、3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが9.3%、ヘキサフルオロアセトンと4, 4'-オキシジアニリンのアミン部が反応することにより生じた種々のイミン体が合計28.8%であった。反応液にトルエン50mlを加え、過熱溶解した。冷却後、析出した固体を濾過、減圧乾燥した。粗3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを15.2g(収率91%、純度88.2%)得た。この粗体をトルエン中で再結晶することにより、目的とする3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを12.0g(収率72%、純度94.5%)得た。

【0079】

[3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンの物性]

薄紫色粉末。融点143.5-144.0℃。¹H-NMR(基準物質:TMS、溶媒:CD₃CN)σ(ppm):7.02(dd, 2H, J=2.7、8.0Hz), 7.03(s, 2H), 7.11(dd, 2H, J=1.2、8.0Hz)。¹⁹F-NMR(基準物質:CCl₃F、溶媒:CD₃CN)σ(ppm):-74.7(s, 12F)。

【実施例4】

【0080】

3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン(式[5])の製造

100mlのガラス製密封容器(オートクレーブ)内に4, 4'-オキシジアニリン5.00g(25.0mmol)、塩化アルミニウム133mg(0.999mmol、4mol%)、およびキシレン15mlを仕込み、系内を窒素雰囲気にした。次いで昇温を開始し、反応液の内温を120℃とした後、ヘキサフルオロアセトンを12.4g(74.9mmol、3当量)導入した。内温120℃にて6時間反応した。

【0081】

反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析したところ、目的化合物である3-(

1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが43.5%、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが2.9%、ヘキサフルオロアセトンと4, 4'-オキシジアニリンのアミン部が反応することにより生じた種々のイミン体が合計46.6%であった。

【実施例5】

【0082】

3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリン(式[5])の製造

100mlのガラス製密封容器(オートクレーブ)内に4, 4'-オキシジアニリン30.0g(150mmol)、p-トルエンスルホン酸・一水和物5.70g(3.00mmol、20mol%)、およびヘキサフルオロアセトン・三水和物66.0g(300mmol、2当量)を仕込み、系内を窒素雰囲気にした。次いで昇温を開始し、反応液の内温を110℃とした。22時間攪拌後、反応液を冷却した。

【0083】

反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析したところ、目的化合物である3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが56.2%、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンが22.4%、ヘキサフルオロアセトンと4, 4'-オキシジアニリンのアミン部が反応することにより生じたイミン体が9.1%、および4, 4'-オキシジアニリンが12.2%であった。反応液にトルエン50mlおよび水50mlを加えた。

【0084】

冷却後、析出した固体を濾過、減圧乾燥した。粗3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを56.5g(純度57.4%)得た。この粗体をトルエン中で再結晶することにより、目的とする3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを23.2g(収率42%、純度71.0%)得た。

【0085】

[3-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンの物性]

薄紫色粉末。融点129.0-129.5℃。¹H-NMR(基準物質:TMS、溶媒:CD₃CN)σ(ppm):6.65(m, 2H), 6.79(m, 2H), 6.93(dd, 1H, J=2.9, 8.8Hz), 7.04(m, 1H), 7.09(d, 1H, J=8.8Hz)。¹⁹F-NMR(基準物質:CCl₃F、溶媒:CD₃CN)σ(ppm):-74.8(s, 6F)。

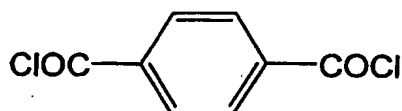
【実施例6】

【0086】

実施例3で合成した3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを用いて、次に示すジカルボン酸クロリドの化合物(a)と重合反応を行った。

【0087】

【化14】



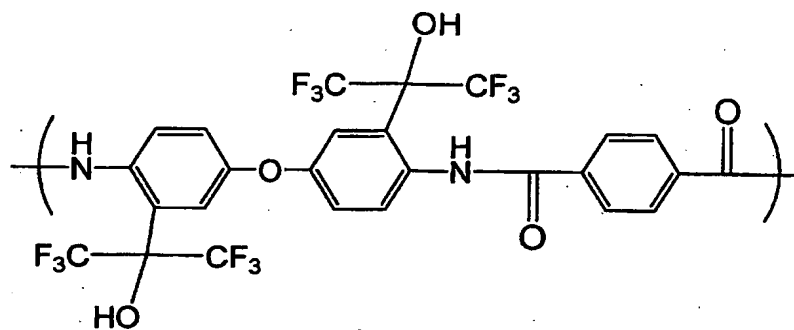
化合物(a)

【0088】

重合は十分に乾燥した攪拌機付き密閉100mlガラス製3つ口フラスコ中に、ジメチルアセトアミドを40g、ピリジン10g、3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンを0.01モル(5.32g)仕込み、均一になるように窒素を吹き込みながら攪拌し、そこに化合物(a)であるテレフタル酸クロリドを0.01モル(2.02g)仕込み、5時間攪拌しながら重合を進行させた。次いで、大量のメタノール中に再沈させ単離した。単離した高分子(A)をγ-ブチロラクトンに溶解させ、高分子(A)のγ-ブチロラクトン溶液を得た。

【0089】

【化15】



高分子 (A)

【実施例7】

【0090】

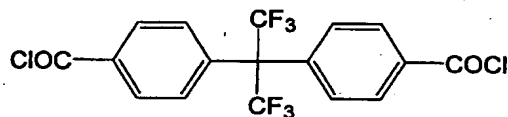
実施例6の化合物(a)の代わりにジカルボン酸ジクロリドとして化合物(b)および化合物(c)を用いて、同様の条件下で3, 3'-ビス(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4, 4'-オキシジアニリンとそれぞれ重合させた。

【0091】

【化16】



化合物 (b)



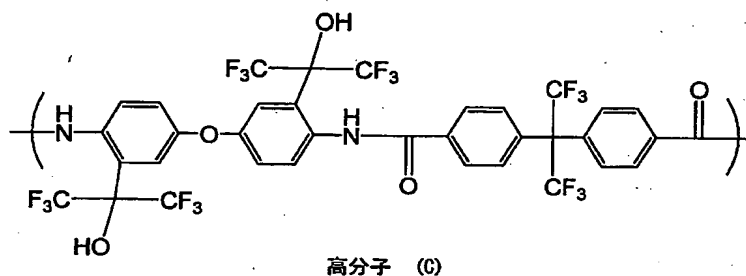
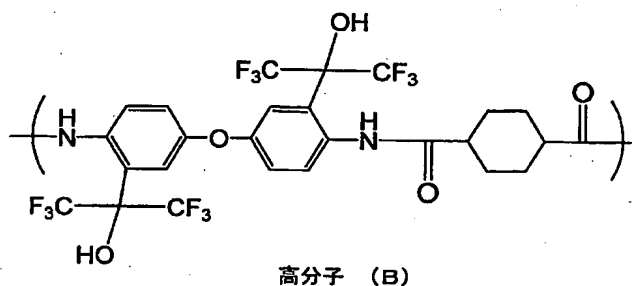
化合物 (c)

【0092】

実施例6と同様な後処理を行って単離後、γ-ブチロラクトンに溶解し、それぞれ高分子(B)および(C)のγ-ブチロラクトン溶液を得た。

【0093】

【化17】



【実施例 8】

【0094】

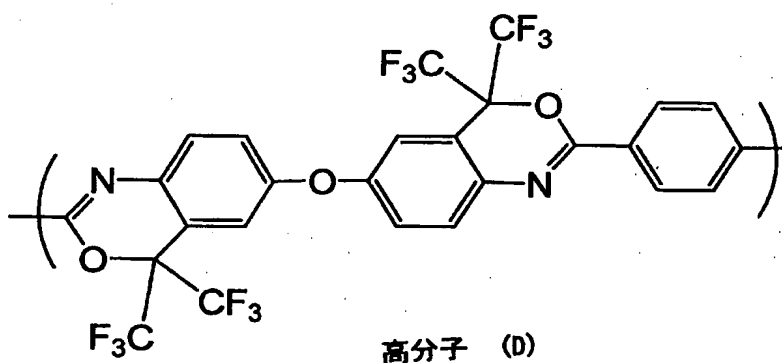
実施例 6 および実施例 7 で合成した高分子 (A)、(B)、(C) の γ -ブチロラクトン溶液をガラス基板上に展開し、120℃で2時間乾燥したところ、どの場合も透明で強靱なフィルムを得た。

【0095】

次いで、得られた高分子 (A) のフィルム (40ミクロン厚み) を280℃で2時間熱処理を行ったところ、次に示す高分子 (D) に閉環し、強靱なフィルムを得た。得られたフィルムの熱分解温度を測定したところ400℃でも安定に保持した。また1kHzの誘電率は2.2と低い値を示した。

【0096】

【化18】



【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明の含フッ素重合性単量体は、分子内に複数の重合性アミンを有し、かつ同時にヘキサフルオロイソプロピル基を有することで、撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などを発現できる有効な重合性単量体として使用することができ、先端高分子材料分野に供することが可能である。しかも

ヘキサフルオロイソプロピル基はアルカリ可溶性を有する酸性基であり、低誘電性、高溶解性、高コントラストなどを有した電子デバイス用感光性絶縁膜として使用することも可能にする。

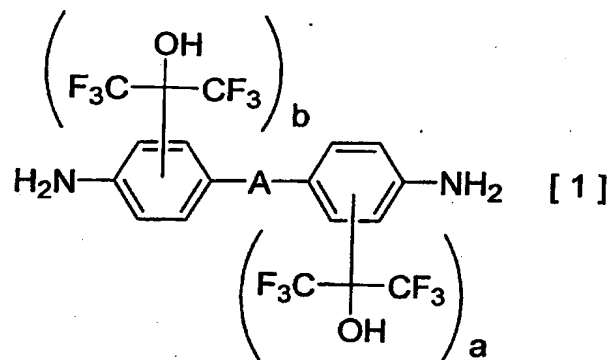
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子内にジアミンと1つ以上のヘキサフルオロプロピル基を有した新規なア
ニリン系の含フッ素重合性単量体、およびそれを用いた高分子を提供する。

【解決手段】 一般式 [1]

【化1】



で表される含フッ素重合性単量体。(式中、Aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、CO、CH₂、SO、SO₂、C(CH₃)₂、NHCO、C(CF₃)₂、フェニル、脂環を表し、aとbはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、a+b≥1である)。さらに[1]を重合して成る高分子化合物。

【選択図】 なし

特願2004-299459

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002200]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月24日

新規登録

住所
氏名

山口県宇部市大字沖宇部5253番地
セントラル硝子株式会社

出証番号 出証特2005-3087057